

2204/1644



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

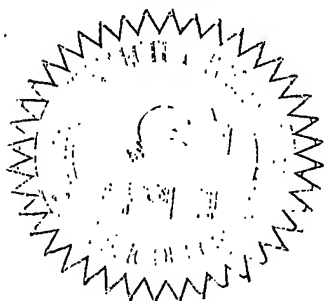
This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

REC'D 19 JUL 2004	
WIPO	PCT

출원 번호 : 10-2003-0055845
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 08월 12일
Date of Application AUG 12, 2003

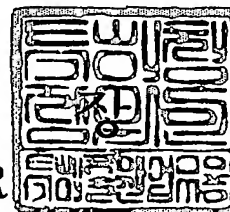
출원인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.



2004 년 07 월 03 일

특 허 청

COMMISSIONER



**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.08.12
【발명의 명칭】	내부에 오일을 함유하는 마이크로 캡슐의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Method for Preparing a Microcapsule Containing Oil Inside
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【성명】	조인제
【대리인코드】	9-1999-000606-6
【포괄위임등록번호】	2002-060700-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이경우
【성명의 영문표기】	LEE, Kyung Woo
【주민등록번호】	520210-1010413
【우편번호】	305-390
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 210-1203
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	하현철
【성명의 영문표기】	HA, Hyun Chul
【주민등록번호】	741019-1122919
【우편번호】	420-031
【주소】	경기도 부천시 원미구 상1동 한아름아파트 1533-901
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정양승
【성명의 영문표기】	JEONG, Yang Seung
【주민등록번호】	751217-1252227

【우편번호】 402-705
【주소】 인천광역시 남구 관교동 동아아파트 5-1305
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 조인제 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 1 면 1,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 14 항 557,000 원
【합계】 587,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 내부에 오일을 함유하는 마이크로 캡슐의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 제조방법은 단량체, 유화제, 소수성 물질, 지용성 물질, 개시제 및 탈이온수를 반응기에 넣고 미니이멀전을 형성하는 단계와 고분자를 형성하기 위하여 개시제 존재 하에서 상기 미니이멀전을 중합하는 반응 중 가교제를 투입하여 마이크로 캡슐을 제조하는 단계로 이루어지며, 중합 초기 생성된 단량체 입자가 안정화되어 단량체 입자 안에 녹는 물질을 고분자 입자 내부에 균일하게 위치시킬 수 있어, 균일한 형태의 마이크로 캡슐을 제조할 수 있는 효과가 있으며, 가교제를 중합반응 중 투입하여 내부에 하나의 핵을 갖는 마이크로 캡슐을 제조할 수 있는 효과가 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

미니이멀전, 가교제, 중합반응, 마이크로 캡슐, 전환율

【명세서】**【발명의 명칭】**

내부에 오일을 함유하는 마이크로 캡슐의 제조방법{Method for Preparing a Microcapsule Containing Oil Inside}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고분자의 전자현미경(TEM) 사진을 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 고분자의 전자현미경(TEM) 사진을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 또 다른 실시예에 따라 제조된 고분자의 전자현미경(TEM) 사진을 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 비교예에 따라 제조된 고분자의 전자현미경(TEM) 사진을 나타낸 것이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<5> 본 발명은 내부에 오일을 함유하는 마이크로 캡슐의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 단량체, 유화제, 지용성 물질, 탈이온수 및 소수성 물질을 반응기에 넣고 미니이멀전을 형성한 후 개시제의 존재 하에 상기 미니이멀전을 중합하는 단계에서 가교제를 투입하여 고분자와 지용성 물질과의 상분리 전에 망상구조가 형성되어 입자 구조가 다양해지는

현상을 방지하여 하나의 입자에 하나의 핵을 가지는 마이크로 캡슐을 제조하는 방법에 관한 것이다.

- <6> 마이크로 캡슐은 액체, 고체 또는 기체의 분자(핵물질)를 수백 마이크론까지 외벽으로 봉한 것을 말한다. 상기 핵물질로는 의약품, 향료, 촉매, 염료 등을 포함할 수 있으며, 현재 마이크로 캡슐은 여러 산업분야에서 사용되고 있으며, 그에 관한 제조방법에 관한 연구가 많이 진행되고 있다.
- <7> 기존의 대표적인 마이크로 캡슐 제조방법은 고분자를 후처리하여 얻는 것이다. (Chem. Soc. Rev., 2000, 29, 295) 이는 물에 녹지 않는 고분자와 유기 용제, 그리고 내핵에 넣을 물질을 다 섞은 후, 충분히 교반하여 이를 균일하게 만드는 절차를 거치고, 넣은 유기 용제를 제거하는 방법이다.
- <8> 그 예로 미국특허 제4,384,975호에서는 진공증류에 의한 용제의 역제를 기술하고 있다. 이 방법은 다양한 유기물질을 내포하지 못하는 문제점이 있었다. 또한 영국특허 제1,394,780호에서는 용제의 제거를 증발에 의하고 있는데, 이 방법은 마이크로 캡슐을 제조하는데 많은 시간이 걸린다는 문제점이 있었다.
- <9> 이밖에도 미국특허 제3,891,570호에서는 폴리머 용제의 제거를 수용 분산액을 가열하거나 진공에 의하여, 미국특허 제3,737,337호에서는 유기용제의 제거를 물로 추출하여 수행하는 방법을 제시하였다. 그러나 이러한 방법은 유기용매의 제거를 통하여 마이크로 캡슐을 제조하는 방법이기 때문에 낮은 온도에서 휘발하는 물질, 즉 작은 분자량의 물질(500 Dalton 이하)을 캡슐화하는 것은 불가능하여 특정한 시스템에서만 적용 가능하다는 문제점이 있었다.

- <10> 다른 제조방법으로는 외벽을 형성하는 물질을 계면중합을 통하여 만드는 것이다. 대한민국특허 제0,272,616호에서는 폴리우레아의 외벽을 가지는 제조방법을 제시하였다. 이 방법은 외벽을 이루는 고분자 물질의 종류가 계면중합으로 만들어져야 하기 때문에 그 종류가 한정적이며, 최종 완성된 마이크로 캡슐의 입자크기 분포가 넓고, 입자의 크기는 $1\mu\text{m}$ 이상으로 매우 크며, 반응계의 부피가 커서 얻어지는 양이 적은 문제점이 있었다.
- <11> 또한, 라텍스를 제조하기 위한 기존의 유화 중합방법은 초기의 단량체 입자에서 고분자 입자가 생성되는 것이 아니라, 단량체 입자는 단지 단량체를 공급하기 위한 저장소 역할만을 하고, 최종 중합단계에서는 사라진다. 때문에, 유화 중합 방법으로는 초기 단량체 입자 안에 단량체에 녹는 다른 물질을 포함시킨다 하더라도, 이러한 물질들을 고분자 입자내부에 균일하게 위치하게 만드는 것은 이들과 생성되는 고분자의 열역학적 특성이 특수한 조건에 적합해야 하기 때문에 어렵다. 따라서, 균일한 형태의 마이크로 캡슐을 만드는 것이 불가능하다는 문제점이 있었다.
- <12> 또한, 미국특허 제5,545,504호에서는 이종(異種)의 고분자 1 내지 30 중량부를 내부에 포함시키는 미니이멀전 중합방법을 게재하고 있다. 이종의 고분자 물질로는 잉크에 사용되는 토너 물질을 고분자를 지지체로 이용하여 균일한 크기의 하이브리드 물질을 만드는 방법을 제시하고 있으나, 최종 제조물질 내부에 고분자만이 포함 가능하다는 문제점이 있었다.
- <13> 그리고, Langmuir, 2001, 17, 908에서는 PMMA와 헥사데칸을 이용하여 마이크로 캡슐을 제조하였다. PMMA는 극성을 가지지만, 헥사데칸은 비극성이 강한 물질이기 때문에 헥사데칸은 PMMA로 완전히 감싸져 내부에 위치하게 되고, PMMA는 물에 분산되는 형태를 형성한다. 이 때 마이크로 캡슐 안의 핵물질은 헥사데칸과 같이 물에 대한 용해도가 극히 낮은 물질로 제한되어 그 용도가 제한적인 문제점이 있었다.

<14> 또한, 대한민국특허출원 제 2003-0045056호에서는 강한 소수성 물질(ultrahydrophobe)과 함께 외벽을 이루는 고분자보다 물과의 계면장력이 크며 고분자와 비상용성을 가지는 지용성 물질을 이용하는 미니이멀전 방법을 이용한 마이크로 캡슐 제조 방법을 개제하였다. 이 때 마이크로캡슐의 형태를 안정화 시키기 위해 가교제를 투입하는데 이 가교제가 단량체보다 반응 속도가 빠른 경우 외벽의 고분자와 지용성 물질의 상분리가 일어나기 전에 망상구조를 형성하여 입자 크기에 따라 형성되는 입자 구조가 다양하게 될 수도 있는 문제점이 있었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<15> 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은, 강한 소수성 물질(ultrahydrophobe)을 첨가하여, 상기 소수성 물질로 인한 삼투압력에 의해 단량체 안정성을 증가시켜, 단량체에 녹는 물질을 고분자 입자 내부에 균일하게 위치하게 하는 균일한 형태의 마이크로 캡슐의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<16> 또한, 본 발명은 미니이멀전을 중합시키는 단계에서 고분자와 지용성 물질의 상분리가 일어난 후 가교제를 투입하여 지용성 물질이 단일 핵으로 고분자 외벽 안에 둘러싸여지는 마이크로 캡슐의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<17> 또한, 본 발명은 라텍스로 분산된 입자의 크기가 지름 100 내지 1500nm이며, 외벽의 두께는 10 내지 1000nm, 외벽 안의 액상 또는 고상의 핵물질의 부피가 전체 부피 중 10 내지 80% 차지하는 마이크로 캡슐을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<18> 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

【발명의 구성】

- <19> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은.
- <20> 마이크로 캡슐의 제조방법에 있어서, 단량체, 유화제, 소수성 물질, 지용성 물질, 개시제 및 탈이온수를 반응기에 넣고 미니이멀전을 형성하는 단계; 및 고분자를 형성하기 위하여 개시제 존재 하에서 상기 미니이멀전을 중합하는 반응 중 가교제를 투입하여 마이크로 캡슐을 제조하는 단계를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 지용성 물질을 포함하는 마이크로 캡슐의 제조방법을 제공한다.
- <21> 상기 미니이멀전 반응단계에서 반응성분의 조성비는 단량체 100 중량부에 대하여 유화제 0.01 내지 1.0 중량부, 소수성 물질 0.5 내지 10 중량부, 지용성 물질 10 내지 70 중량부, 가교제 0.1 내지 10 중량부, 및 개시제 0.1 내지 3 중량부일 수 있다.
- <22> 상기 미니이멀전 반응단계에서 중합반응의 온도는 25 내지 160℃, 중합반응의 시간은 3 내지 24시간일 수 있다.
- <23> 상기 미니이멀전 반응 단계에서 가교제의 투입 시점은 단량체가 고분자로 전환되는 전환율이 20 내지 90%일 수 있다.
- <24> 상기 단량체는 메타크릴레이트 유도체, 아크릴레이트 유도체, 아크릴산 유도체, 메타크릴로니트릴, 스티렌 및 스티렌 유도체, 아크릴로니트릴 유도체, 비닐에스테르 유도체, 할로겐화 비닐 유도체 및 메르캅탄 유도체로 이루어지는 군으로부터 1이상 선택될 수 있다.
- <25> 상기 소수성 물질은 물에 5×10^{-5} g/l 이하로 녹는 것으로서, C₈-C₃₀까지의 지방족 탄화수소류, C₁₀-C₁₆-OH으로 이루어진 지방족 알코올류, C₈-C₃₀까지의 알킬 아크릴레이트, 실리콘

고분자, 천연 및 합성 오일, 알킬 메르캅탄, 및 분자량 1,000 내지 30,000,000까지의 폴리머로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있다.

- <26> 상기 소수성 물질은 알칸으로 헥사데칸을 사용하고, 고급 알코올로 세틸알코올을 사용할 수 있다.
- <27> 상기 유화제는 음이온계 유화제, 양이온계 유화제, 및 비이온계 유화제로 이루어지는 군으로부터 1 이상 선택될 수 있다.
- <28> 상기 지용성 물질은 외벽을 이루는 고분자보다 물과의 계면장력이 크며, 고분자와 비상용성을 가지는 물질일 수 있다.
- <29> 상기 지용성 물질은 C_4 - C_9 까지의 탄화수소 및 그 이성질체, C_{10} - C_{30} 까지의 지방족 및 방향족 알코올, C_{10} - C_{30} 까지의 지방족 및 방향족 에스테르, C_{10} - C_{30} 까지의 지방족 및 방향족 에테르로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- <30> 상기 개시제는 과산화물, 퍼설파이트계 개시제, 퍼옥사이드계 개시제, 아조계 개시제 및 산화 환원계 개시제로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- <31> 또한, 본 발명은 상기 방법에 의하여 제조되는 마이크로 캡슐을 제공한다.
- <32> 상기 마이크로 캡슐은 100 내지 1500nm의 크기를 가지며, 외벽의 두께는 10 내지 1000nm이며, 외벽 안에 액상 또는 고상의 핵물질을 가지며, 핵물질의 부피가 전체 부피 중 10 내지 80%일 수 있다.
- <33> 또한, 본 발명은 상기 마이크로 캡슐에서 지용성 물질을 제거하여 핵이 비어있는 상태의 마이크로 캡슐을 제공한다.

<34> 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

<35> 본 발명은 단량체 100 중량부에 대하여 a) 비이온성 유화제, 양이온성 유화제, 음이온성 유화제, 및 양쪽성 유화제로 이루어지는 군으로부터 1 이상 선택되는 유화제 0.01 내지 1.0 중량부; b) C_8 - C_{30} 까지의 지방족 탄화수소류, C_{10} - C_{16} -OH 으로 이루어진 지방족 알코올류, C_8 - C_{30} 까지의 알킬 아크릴레이트, 및 실리콘 고분자, 천연 및 합성 오일, 알킬 메르캅탄, 분자량 1,000 내지 30,000,000까지의 폴리머로부터 1종 이상을 선택되는 강소수성 물질 (ultrahydrophobe) 0.5 내지 10 중량부; c) 핵물질을 이루기 위한 단량체와 상용성이 있는, 지용성 물질 중 1종 10 내지 70 중량부; d) 퍼설페이트계 개시제, 퍼옥사이드계 개시제, 아조계 개시제, 및 산화 환원계 개시제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 이상의 개시제 0.1 내지 3 중량부를 포함하여 미니이멀전을 형성하는 단계(형성단계); 및 폴리머를 형성하기에 충분한 시간동안 안정한 상태의 미니이멀전을 중합 반응시키는 단계(중합 반응단계); 및 중합 반응 단계에서 두 개 이상의 불포화 결합을 가지는 가교제 0.1 내지 10 중량부 투입으로 이루어지는 마이크로 캡슐의 제조 방법이다.

<36> 본 발명에는 이중결합을 가지며 자유 라디칼 중합을 할 수 있는 단량체 중 생성된 고분자와 물과의 표면장력이 핵물질과 물과의 표면장력보다 작은 단량체 즉, 스티렌, α -메틸 스티렌, p-니트로 스티렌, 에틸비닐벤젠, 비닐나프탈렌, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타 크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, n-헥실 메타크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 에틸헥실 메타크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 데실 메타크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 4-tert-부틸

사이클로헥실 메타크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 페닐에틸 아크릴레이트, 페닐에틸 메타크릴레이트, 페닐프로필 아크릴레이트, 페닐프로필 메타크릴레이트, 페닐노닐 아크릴레이트, 페닐노닐 메타크릴레이트, 3-메톡시부틸 아크릴레이트, 3-메톡시부틸 메타크릴레이트, 부톡시에틸 아크릴레이트, 부톡시에틸 메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 푸르푸릴 아크릴레이트, 푸르푸릴 메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트 및 테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 비닐 아세테이트, 비닐 피발레이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐2-에틸헥사노에이트, 비닐네오노나노에이트, 비닐네오데카노에이트 등의 한가지로 만드는 고분자 또는 이들을 조합하여 얻어지는 공중합체를 말하며, 이들 단량체에 한정되는 것은 아니다,

<37> 상기 유화제로는 술포네이트계, 카르복실산계, 섹시네이트계, 술포섹시네이트 및 이들의 금속 염류, 예를 들면 알킬벤젠술포산, 소듐알킬벤젠술포네이트, 알킬술포산, 소듐알킬술포네이트, 소듐폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르술포네이트, 소듐스테아레이트, 소듐도데실 설페이트, 소듐도데실섹시네이트, 아비에틴산 등으로 이루어진 음이온성 유화제; 고급아민할로젠화물, 제사암모늄염, 알킬피리디늄염 등의 양이온성 유화제; 폴리비닐알코올, 폴리옥시에틸렌노닐페닐 등의 비이온성 유화제로 이루어진 군으로부터 1이상을 선택할 수 있으며, 이들 유화제에 한정되는 것은 아니다.

<38> 상기 강소수제 (强疏水劑, ultrahydrophobe)로는 물에 $5.0 \times 10^{-5} \text{g/l}$ 이하로 녹는 물질이 적합하며, $5.0 \times 10^{-6} \text{g/l}$ 이하로 녹는 물질이 바람직하다. 소수성 물질로는 일반적으로 탄소수가 8 이상인 알칸 및 알코올, 헥사데칸, 도데칸, 세틸 알코올, 옥탄, 노난, 데칸 등의 이성

질체를 포함한 물질, 이소프로필 라우레이트, 이소프로필 팔미테이트, 헥실 라우레이트, 이소프로필 미리스테이트, 미리스틸 미리스테이트, 세틸 미리스테이트, 2-옥틸데실 미리스테이트, 이소프로필 팔미테이트, 2-에틸헥실 팔미테이트, 부틸 스테아레이트, 데실 올레에이트 및 2-옥틸도데실올레에이트, 글리콜 에스테르 오일, 예를 들면, 폴리프로필렌 글리콜 모노올레에이트 및 네오펜틸 글리콜 2-에틸헥사노에이트 및 다가알콜 에스테르 오일, 이소스테아레이트, 트리글리세라이드 및 코코 지방산트리글리세라이드, 아몬드 오일, 살구인 오일, 아보카도 오일, 테오브로마 오일, 당근 종자유, 캐스터 오일, 감귤류 종자유, 코코넛 오일, 옥수수 오일, 면실유, 오이 오일, 계란 오일, 호호바 오일, 라놀린 오일, 아마인 오일, 광유, 밍크 오일, 올리브 오일, 팜유, 인유, 복숭아 인유, 땅콩 오일, 평지 종자유, 홍화유, 참깨유, 상어 간유, 대두유, 해바라기 종자유, 스위트 아몬드 오일, 우지, 양 기름, 거북이 기름, 식물성 오일, 고래 기름 및 밀 배아유, 유기실리콘, 실록산, n-도데실 메르캅탄, t-도데실 메르캅탄과 같은 알킬 메르캅탄 등이 사용될 수 있으며 이들에 한정되는 것은 아니다.

<39> 상기 개시제로는 H_2O_2 , 디-tert.-부틸 퍼옥시드, 쿠멘 히드로퍼옥시드, 디시클로헥실 퍼카르보네이트, tert.-부틸 히드로퍼옥시드, p-멘탄 히드로퍼옥시드와 같은 무기 및 유기 퍼옥시드; 아조비스이소부티로니트릴과 같은 아조 개시제; 과황산 암모늄, 과황산 나트륨 또는 과황산 칼륨, 과인산 칼륨, 과붕산 나트륨과 같은 과산염; 또는 산화환원 개시제를 포함한다.

<40> 상기 가교제는 외벽의 강도와 내부 물질의 확산을 조절하는 기능을 제공하기 위해서 사용되며, 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 부탄디올 디아크릴레이트, 부탄디올 디메타크릴레이트, 네

오펜틸 글리콜 디메타크릴레이트, 헥산디올 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸롤프로판 트리메타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트 및 디비닐벤젠이다.

<41> 지용성 물질을 고분자로 둘러싸는 입자를 만들기 위해서 지용성 물질은 모노머와 상용성이 있으면서도, 생성된 폴리머 보다는 물에 대한 계면장력이 높고 고분자와는 상용성이 없어야 한다. 이러한 물질로는 지방족 및 방향족 탄화수소, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 벤젠, 톨루엔 등 C_4 - C_9 까지의 탄화수소 및 그 이성질체를 망라하며, C_{10} - C_{30} 까지의 지방족 및 방향족 알코올, C_{10} - C_{30} 까지의 지방족 및 방향족 에스테르, C_{10} - C_{30} 까지의 지방족 및 방향족 에테르를 망라한다. 상기 핵물질은 이에 한정되는 것은 아니다. 상기에 제시된 물질을 반응기에 넣고, 입자를 준비하는 방법은 초음파를 이용하는 방법, 기계적인 교반을 하는 방법, 호모지나이저를 이용하는 방법이 있다.

<42> 일반적으로 중합 반응온도는 25 내지 160℃, 바람직하게는 40 내지 90℃이며, 중합반응 시간은 3 내지 24 시간이며, 바람직하게는 4 내지 10시간이 적당하다.

<43> 상기 미니이멀전을 중합 반응시키는 단계에서 가교제 투입은 미니이멀전 형성단계에서의 가교제 투입으로 일어날 수 있는 고분자와 지용성 물질과의 상분리가 일어나기 전에 망상구조가 형성됨으로 인한 입자 크기에 따라 형성되는 입자 구조가 다양해지게 되는 현상을 막아주며 하나의 입자에 하나의 핵을 가지는 입자를 형성한다. 투입 시기는 단량체가 고분자로 전환되는 전환율이 20 내지 90%이며, 바람직하게는 40 내지 80%가 적당하다.

<44> 상기와 같은 제조방법을 통해 지용성 물질을 포함하는 일정크기의 마이크로 캡슐을 제조할 수 있다. 이 때, 본 발명이 제시하는 마이크로 캡슐의 구성은 a)고분자 외벽, b)지용성 물질로 이루어진 내부 핵으로 구성되어지며, 고분자 외벽은 두께가 10 내지 1000nm, 바람직하게

는 50 내지 300nm가 적당하며, 지용성 물질이 전체 부피의 10 내지 80%, 바람직하게는 30 내지 60%차지한다.

<45> 또한, 상기 지용성 물질은 고분자보다 물에 대한 낮은 용해도를 가지는 특정한 물질에 국한 되는 것이 아니며, 단량체와 상용성이 있는 지용성 물질(대부분의 유기물질)을 모두 포함한다.

<46> 이하, 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명의 범위가 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<47> [실시예 1 내지 3]

<48> 하기 표 1에 나타난 조성에 따라 각 성분을 혼합한 후, 균질화기를 이용하여 미니이멀전 입자를 만든 후, 배치형태로 질소 치환된 중합반응기에서 90℃에서 가열하여 반응시키며 반응 중 가교제를 투입하였고, 10시간 동안 반응시킨 후 반응을 종료하였다. 그리고 얻어진 라텍스를 분석하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<49> [비교예 1]

<50> 상기 실시예 1과 동일한 반응성분으로 시행하되, 가교제를 중합반응 이전에 첨가하여 표 1에 나타낸 반응 성분들의 조성비로 미니이멀전 라텍스를 제조하여 그 결과를 표 1에 나타내었다

<51> 【표 1】

반응성분조성 및 가교제 투입시기

원료명	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
스티렌	100	100	100	100
부탄디올	8	8	8	8
디메타크릴레이트(가교제)				
메틸메타크릴레이트	8	8	8	8
헥사데칸	3.6	3.6	3.6	3.6
아이소옥탄	50	50	50	50
벤조일퍼옥사이드	0.5	0.5	0.5	0.5
에어로졸OT	0.3	0.3	0.3	0.3
탈이온수	200	200	200	200
가교제투입시기(전환율(%))	40	60	75	0

<52> 실시예와 비교예를 비교해보면, 가교제의 투입시기에 따라 마이크로 캡슐의 형태에 있어서 차이가 생겼다. 즉, 중합반응 중 가교제를 투입하는 실시예의 경우에는 하나의 핵을 갖는 안정한 형태의 마이크로 캡슐이 제조되었는데 반해, 중합반응 전 가교제를 투입하는 비교예의 경우에는 여러 개의 핵을 갖는 마이크로 캡슐이 제조되었다

<53> 전자 현미경

<54> 상기 얻어진 라텍스 입자를 TEM 을 이용하여 분석하였다. 그 결과를 도 1 내지 4에 나타내었다.

<55> 도 1 내지 3에서 보이는 것과 같이 본 발명에 따라 제조된 고분자는 하나의 핵을 갖는 안정한 형태의 입자를 갖는다는 것을 확인할 수 있다.

【발명의 효과】

<56> 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 의한 마이크로 캡슐의 제조방법은 단량체 입자가 소수성 물질의 삼투압으로 인해 안정화되어, 단량체 입자에 녹는 물질을 고분자 내부에 균일하

게 위치시킬 수 있어 균일한 형태의 마이크로 캡슐을 제공할 수 있는 효과가 있으며, 중합반응 중 가교제를 투입하여 하나의 핵을 갖는 마이크로 캡슐을 제공할 수 있는 효과가 있다.

<57> 또한, 본 발명에 의한 마이크로 캡슐은 내부 핵물질이 고분자보다 물에 대한 낮은 용해도를 갖는 물질로 제한되지 않아서 다양한 용도로 이용될 수 있는 효과가 있다.

<58> 상기에서 본 발명은 기재된 구체예를 중심으로 상세히 설명되었지만, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

마이크로 캡슐의 제조방법에 있어서,

단량체, 유화제, 소수성 물질, 지용성 물질, 개시제 및 탈이온수를 반응기에 넣고 미니이멀전을 형성하는 단계; 및

고분자를 형성하기 위하여 개시제 존재 하에서 상기 미니이멀전을 중합하는 반응 중 가교제를 투입하여 마이크로 캡슐을 제조하는 단계;

를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 지용성 물질을 포함하는 마이크로 캡슐의 제조방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 미니이멀전 반응단계에서 반응성분의 조성비가 단량체 100 중량부에 대하여 유화제 0.01 내지 1.0 중량부, 소수성 물질 0.5 내지 10 중량부, 지용성 물질 10 내지 70 중량부, 가교제 0.1 내지 10 중량부, 및 개시제 0.1 내지 3 중량부임을 특징으로 하는 마이크로 캡슐의 제조방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 미니이멀전 반응단계에서 중합반응의 온도가 25 내지 160℃, 중합반응의 시간이 3 내지 24시간임을 특징으로 하는 마이크로 캡슐의 제조방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

상기 미니이멀전 반응 단계에서 가교제의 투입 시점이 단량체가 고분자로 전환되는 전환율이 20 내지 90%임을 특징으로 하는 마이크로 캡슐의 제조 방법.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 단량체가 메타크릴레이트 유도체, 아크릴레이트 유도체, 아크릴산 유도체, 메타크릴로니트릴, 스티렌 및 스티렌 유도체, 아크릴로니트릴 유도체, 비닐에스테르 유도체, 할로겐화 비닐 유도체 및 메르캅탄 유도체로 이루어지는 군으로부터 1이상 선택됨을 특징으로 하는 마이크로 캡슐의 제조방법.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

상기 소수성 물질이 물에 $5 \times 10^{-5} \text{g/l}$ 이하로 녹는 것으로서, $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ 까지의 지방족 탄화수소류, $\text{C}_{10}\text{-C}_{16}\text{-OH}$ 으로 이루어진 지방족 알코올류, $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ 까지의 알킬 아크릴레이트, 실리콘 고분자, 천연 및 합성 오일, 알킬 메르캅탄, 및 분자량 1,000 내지 30,000,000까지의 폴리머로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택됨을 특징으로 하는 마이크로 캡슐의 제조방법.

【청구항 7】

제 6 항에 있어서,

상기 소수성 물질이 알칸으로 헥사데칸을 사용하고, 고급 알코올로 세틸알코올을 사용함을 특징으로 하는 마이크로 캡슐의 제조방법.

【청구항 8】

제 1 항에 있어서,

상기 유화제가 음이온계 유화제, 양이온계 유화제, 및 비이온계 유화제로 이루어지는 군으로부터 1 이상 선택됨을 특징으로 하는 마이크로 캡슐의 제조방법.

【청구항 9】

제 1 항에 있어서,

상기 지용성 물질이 외벽을 이루는 고분자보다 물과의 계면장력이 크며, 고분자와 비상용성을 가지는 물질임을 특징으로 하는 마이크로 캡슐의 제조방법.

【청구항 10】

제 1 항에 있어서,

상기 지용성 물질이 C_4 - C_9 까지의 탄화수소 및 그 이성질체, C_{10} - C_{30} 까지의 지방족 및 방향족 알코올, C_{10} - C_{30} 까지의 지방족 및 방향족 에스테르, C_{10} - C_{30} 까지의 지방족 및 방향족 에테르로 이루어지는 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 마이크로 캡슐의 제조방법.

【청구항 11】

제 1 항에 있어서,

상기 개시제가 과산화물, 퍼설파이트계 개시제, 퍼옥사이드계 개시제, 아조계 개시제 및 산화 환원계 개시제로 이루어지는 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 마이크로 캡슐의 제조방법.

【청구항 12】

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항의 방법에 의하여 제조되는 마이크로 캡슐.

【청구항 13】

제 12 항에 있어서,

상기 마이크로 캡슐이 100 내지 1500nm의 크기를 가지며, 외벽의 두께가 10 내지 1000nm 이며, 외벽 안에 액상 또는 고상의 핵물질을 가지며, 핵물질의 부피가 전체 부피 중 10 내지 80%임을 특징으로 하는 마이크로 캡슐.

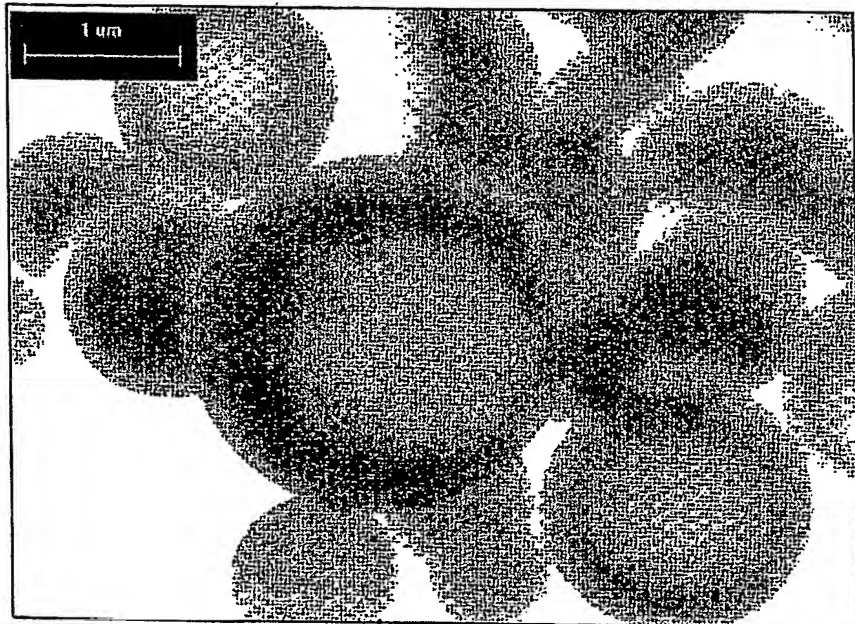
【청구항 14】

제 12 항에 있어서,

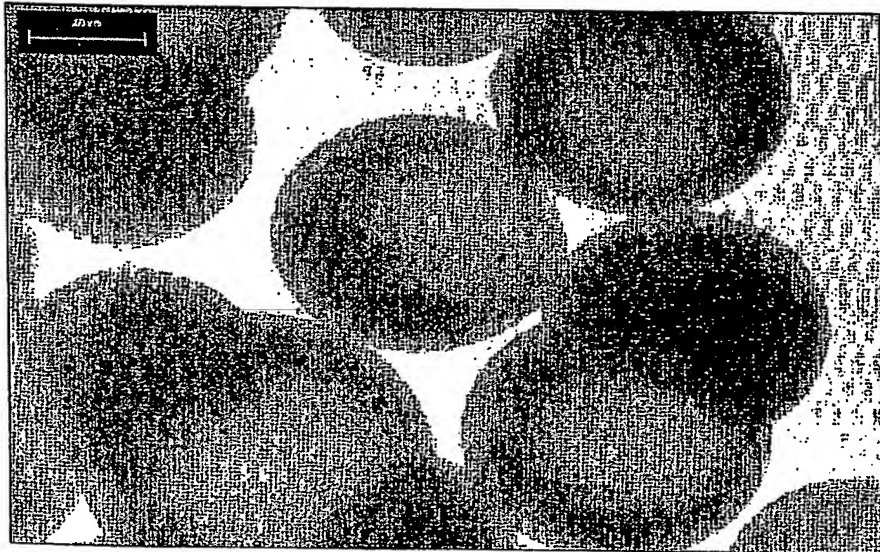
상기 마이크로 캡슐에서 지용성 물질을 제거하여 핵이 비어있는 상태임을 특징으로 하는 마이크로 캡슐

【도면】

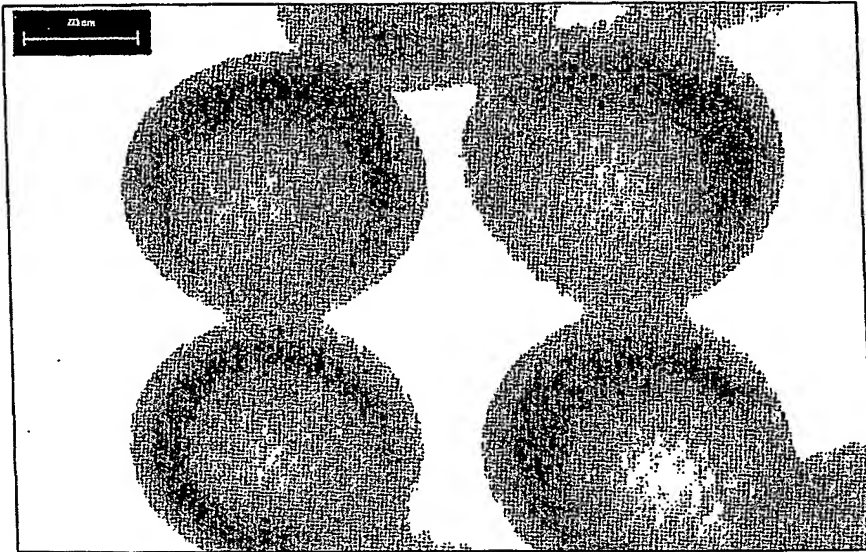
【도 1】



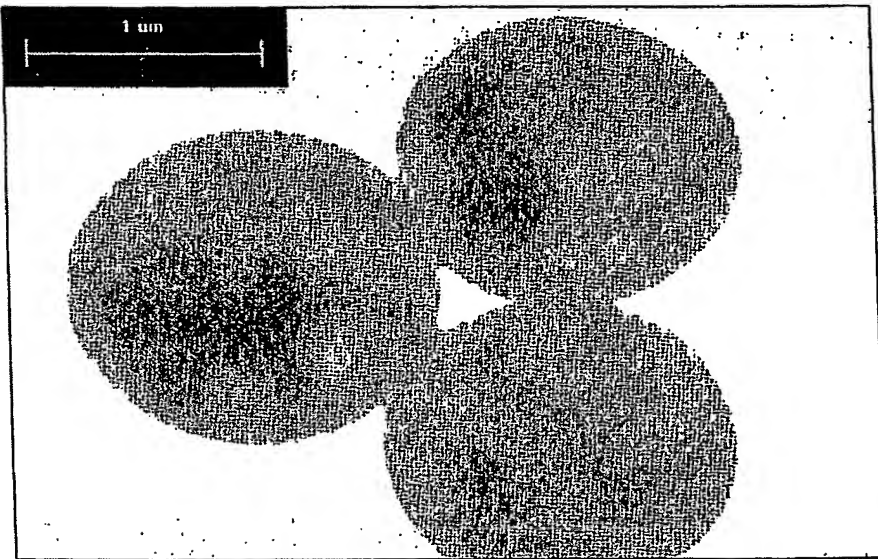
【도 2】



【도 3】



【도 4】



【서지사항】

【서류명】	명세서 등 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.09.15
【제출인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	조인제
【대리인코드】	9-1999-000606-6
【포괄위임등록번호】	2002-060700-2
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2003-0055845
【출원일자】	2003.08.12
【심사청구일자】	2003.08.12
【발명의 명칭】	내부에 오일을 함유하는 마이크로 캡슐의 제조방법
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-2003-0297773-46
【접수일자】	2003.08.12
【보정할 서류】	명세서등
【보정할 사항】	
【보정대상항목】	별지와 같음
【보정방법】	별지와 같음
【보정내용】	별지와 같음
【취지】	특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정에의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인 조인제 (인)
【수수료】	
【보정료】	32,000 원
【추가심사청구료】	0 원
【기타 수수료】	0 원
【합계】	32,000 원

0030055845

출력 일자: 2004/7/9

【첨부서류】

1. 보정내용을 증명하는 서류_1통

【보정대상항목】 청구항 12

【보정방법】 정정

【보정내용】

제 1 항에 있어서,

상기 가교제가 알킬 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 부탄디올 디아크릴레이트, 부탄디올 디메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디메타크릴레이트, 헥산디올 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트 및 디비닐벤젠으로 구성되는 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 마이크로 캡슐의 제조방법.

【보정대상항목】 청구항 13

【보정방법】 정정

【보정내용】

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항의 방법에 의하여 제조되는 마이크로 캡슐.

【보정대상항목】 청구항 14

【보정방법】 정정

【보정내용】

제 13 항에 있어서,

상기 마이크로 캡슐이 100 내지 1500nm의 크기를 가지며, 외벽의 두께가 10 내지 1000nm이며, 외벽 안에 액상 또는 고상의 핵물질을 가지며, 핵물질의 부피가 전체 부피 중 10 내지 80%임을 특징으로 하는 마이크로 캡슐.

【보정대상항목】 청구항 15

【보정방법】 추가

【보정내용】

제 13 항에 있어서,

상기 마이크로 캡슐에서 지용성 물질을 제거하여 핵이 비어있는 상태임을 특징으로 하는 마이크로 캡슐